

令和元年6月17日現在

機関番号：34310

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14836

研究課題名(和文) 強ひずみ加工組織制御によるマグネシウム合金の腐食メカニズムの解明と高耐食化

研究課題名(英文) Corrosion properties of magnesium alloys with various microstructure by severe plastic deformation

研究代表者

湯浅 元仁 (YUASA, Motohiro)

同志社大学・理工学部・准教授

研究者番号：70635309

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ZK60合金と純マグネシウムをECAP加工し、その組織が耐食性に及ぼす影響を評価した。ZK60合金は、ECAP加工により結晶粒が微細化され、金属間化合物のサイズの粗大化が見られた。また、塩水浸漬試験から算出される腐食速度は、ECAP加工のパス回数の増加により増加した。熱処理に供すると腐食速度は大きく低減し、耐食性の向上が見られた。純マグネシウムはECAP加工により結晶粒が微細化されたが、加工を続けるとやや粒成長が起こった。腐食速度は、ECAP加工により大きく低減したが、ECAP加工後に熱処理を行うと、やや増加する傾向が見られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マグネシウム合金は、輸送機器用の軽量材料として高いポテンシャルを有している一方で、腐食しやすいことが問題となっている。本研究では、強ひずみ加工により、マグネシウム合金の組織を制御することにより、その耐食性を組織の観点から制御できる可能性を見出した。強度や加工性といった機械的性質と耐食性をバランスできる加工技術へと展開でき、輸送機器の軽量化による安心安全社会と低炭素社会の実現へとつなげたい。

研究成果の概要(英文)：Corrosion resistance of ZK60 alloy and pure Mg processed by equal channel angular pressing (ECAP) was investigated using immersion tests in 5 wt% NaCl aqueous solution. The corrosion rates of ECAPed ZK60 alloys increased by increasing number of ECAP passes. Potentiodynamic polarization curves suggested that cathodic reaction was activated, and a passive film formed during immersion tests was weakened by increasing ECAP passes. This can be due to increasing intermetallic compounds and dislocation density during ECAP process. After heat treatment at 623 K for 1.5 h, the corrosion rates were significantly reduced by the heat treatment. In contrast, the corrosion rate of pure Mg decreased after 1 pass ECAP and gradually increased after 2 pass ECAP. The grain size of ECAPed pure Mg was smaller than that of no-ECAPed pure Mg. Increasing the pass number, the grain size increased. After heat treatment, the corrosion rates increased. This can be due to the grain growth by heat treatment.

研究分野：金属材料学

キーワード：マグネシウム合金 腐食 強ひずみ加工

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

マグネシウム合金は、実用金属材料中で最も低密度であり、優れた比強度および比剛性、金属特有の易リサイクル性を有することから、輸送機器用の軽量材料として高いポテンシャルを有している。その一方で、鉄鋼材料やアルミニウム合金に比べて腐食しやすいことが問題となり、マグネシウム合金の輸送機器への適用は、内装用小型部品にとどまっているのが現状である。マグネシウム合金の耐食性を向上させるためには、その腐食メカニズムを明らかにすることが不可欠であるが、20世紀から多くの研究がされているにも関わらず、その腐食メカニズムはいまだに明らかになっていない点が多い。具体的には、マグネシウム合金の腐食は、その材料組織に影響を受けることがわかっているものの、その種々の組織因子がマグネシウム合金の腐食に与える影響が明らかになっていないとは言い難い。

2. 研究の目的

強ひずみ加工法の一つである Equal channel angular pressing (ECAP)法と熱処理を組み合わせることにより、マグネシウム合金の組織を様々に制御し、その組織と耐食性の関係を体系的に評価する。具体的には、金属間化合物のサイズや分布、マグネシウム母相の結晶粒径といった組織因子が塩水浸漬試験により算出される腐食速度に及ぼす影響を評価する。さらに、電気化学測定を行うことにより、その腐食メカニズムを検討する。

3. 研究の方法

本研究では、析出強化系の合金である Mg-5.5mass%Zn-0.6mass%Zr 合金(ZK60 合金)と純マグネシウムを対象とした。ECAP 加工は、Fig. 1 に示す屈曲部が $\phi=110^\circ$ の金型を用い、押し出し速度を 2 mm/min、押し出し温度を 523 K として行った。なお、ZK60 合金に対し ECAP 加工を行う際に、受入れ材のままでは ECAP 途中で破断してしまうことがわかったため、金属間化合物を溶解させる溶体化処理 (solution treatment, 以下 ST) を 693 K, 24 h の条件で受入れ材に施した後、ECAP 加工を最大で 4 パス行った (ECAP 材)。以下、ST を行った試験片を 0 パス材、ECAP 加工を行った試験片をそのパス回数に応じて 1 パス材、2 パス材、4 パス材と呼ぶ。

以上の ECAP 加工により、ZK60 合金の結晶粒微細化や金属間化合物の分布・サイズを制御する。さらに組織を幅広く制御するため、ECAP 加工後に 623 K, 1.5 h の熱処理を行った (ECAP-HT 材)。この熱処理は、ECAP 加工中に導入された転位を低減することを目的に行った。

耐食性の評価は、JIS H0541 に準拠した塩水浸漬試験により行った。腐食液は、水酸化マグネシウムにより pH を 10-11 に調整した 5mass%NaCl 溶液を用い、溶液温度 308 K とした。各試験片を機械加工により $\phi 10 \times 20$ mm の円柱状に切り出し、SiC 研磨紙を用いて #240~#2000 まで湿式研磨した後、上記の溶液に試験時間を 72 h 浸漬した。浸漬試験後 10mass%クロム酸溶液を用いて、腐食性生物を除去した上で、試験前後の質量損失から腐食速度を算出した。

また、ZK60 合金の電気化学特性を評価するため、5mass%NaCl 溶液中中で分極曲線を測定した。本測定では、作用極を ZK60 合金試験片、正極を白金電極、参照極を Ag/AgCl 電極とし、試験片を 5mass%NaCl 溶液に 1 時間浸漬した後に測定を行った。電位掃引速度は 0.1 mV/s とした。

4. 研究成果

(1)ZK60 合金の ECAP 加工による耐食性の変化

図 1 に ECAP 材の SEM 写真を示す。0 パス材では、ほとんどの金属間化合物は固溶し、ほぼ単相となっていた。ECAP 加工を施すと白色で示される金属間化合物が析出した。析出物は $1\mu\text{m}$ 以下の小さいものから、 $5\mu\text{m}$ 程度に成長したものまで幅広く見られたが、パス数の増加とともにその数や大きさは増加しているように見受けられた。ECAP-HT 材においては、金属間化合物のサイズはほとんど変化しなかった。

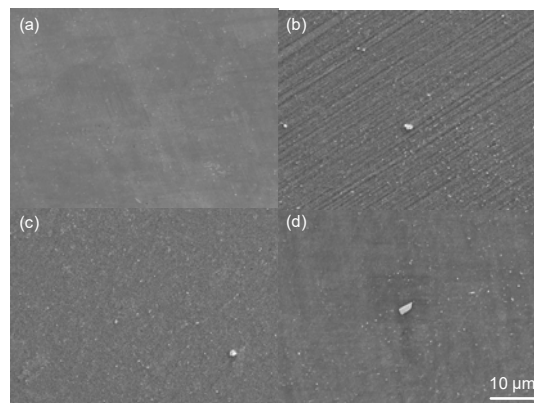


図 1. ZK60 合金 ECAP 材の組織写真 (a) 0 パス材, (b) 1 パス材, (c) 2 パス材 (d) 4 パス材。

図 2 は、塩水浸漬試験から算出された各試験片の腐食速度をまとめたものである。ECAP 材

においては、0パス材の腐食速度が最も低く、ECAPのパス数が増加するに伴って腐食速度が増加、すなわち耐食性が劣化した。一方で、ECAP-HT材に着目すると、ECAPパス数の増加に伴って腐食速度が増加する傾向はECAP材と同様であったが、同じパス数で加工されたECAP材に比べて1/2~1/3ほど腐食速度が減少していた。

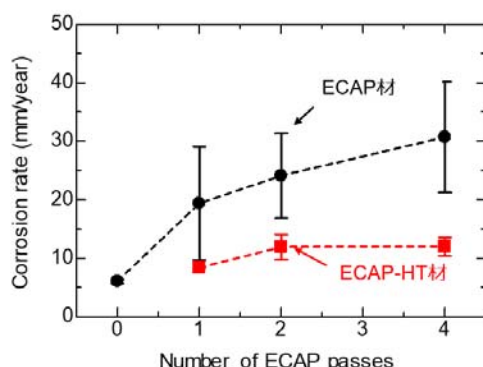


図2. ECAP加工に供したZK60合金の腐食速度とECAPパス数の関係

塩水浸漬時の分極曲線によりアノード反応、カソード反応を解析することで、マグネシウムの腐食反応をより詳細に解析することができる。図3(a)にECAP材の分極曲線をすべての試験片における分極曲線においてアノード曲線側に孔食電位(Epit)が確認された。孔食電位は、腐食反応中に生成する不動態皮膜の強固さを表す一つの指標であり、貴側（電位が高い側）にあるほど腐食が起こりにくいことを示している。図3(a)より、0パス材が最も孔食電位が貴側にあり、パス数の増加により孔食電位が卑側（電位が低い側）に遷移している。特に、最も腐食速度が高かった4パス材は腐食電位と孔食電位が非常に近い値となっており、不動態皮膜は非常に弱いことが示唆される。また、電位が-1.7V~-1.5V付近のカソード曲線において、パス数の増加に伴って、同一電位における電流密度が増加していることから、ECAPによりカソード反応の促進が起こっていることがわかる。これは、Fig. 2の組織写真に示されるようにECAPのパス数の増加に伴って、金属間化合物のサイズが増加したことによりカソード反応が促進されたことを意味している。さらに、電位-1.4V~-1.3Vのアノード曲線においては同一電位でアノード反応の促進、すなわち、マグネシウムイオンの溶解の促進が起こっていることがわかる。以上のことから、ECAP加工に供されたマグネシウム合金は、ECAPにより金属間化合物のサイズが増加したことによる局部電池による腐食の促進に加え、ECAP加工により蓄えられた転位によりマグネシウム母相自身の溶解が起こりやすくなったと考察できる。

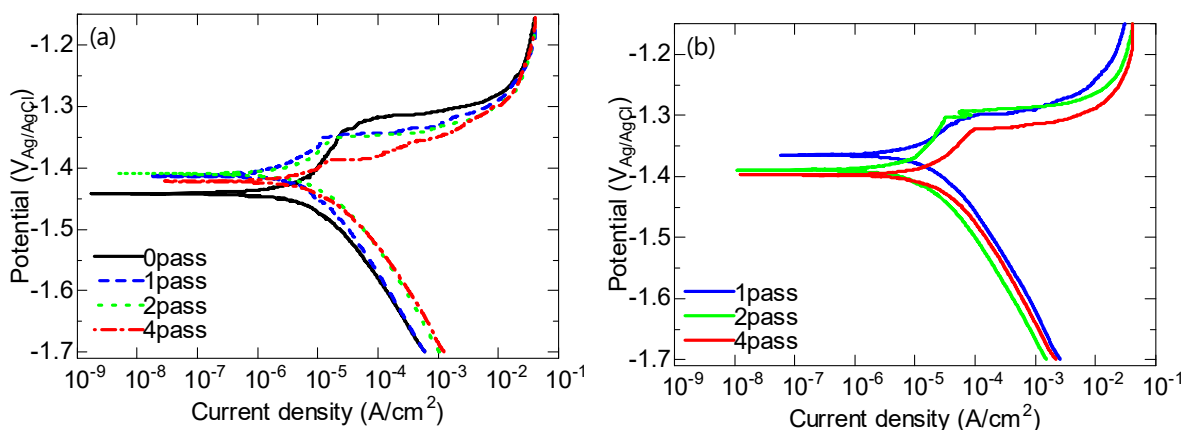


図3. ECAP加工に供したZK60合金の分極曲線：(a)ECAP材、(b)ECAP-HT材

図3(b)は、ECAP-HT材の分極曲線である。ECAP材と比べて腐食電位が貴側に移行し、腐食電流密度が減少していることがわかる。また、ECAP材よりもカソード曲線が電流密度が高い側に移行しているもの、アノード曲線が電流密度が低い側に移行している。このことから、ECAP加工において導入された転位が、623 Kの熱処理により減少し、アノード反応、すなわちマグネシウムの溶解が抑制されたと考えられる。

以上のように、ZK60合金においては、ECAP加工中の金属間化合物の増加により、局部電池による腐食と転位密度の増加による腐食促進が起こるものの、転位を減少させるような熱処理を行うと、耐食性を大きく改善できることがわかった。

(2) 純マグネシウムの ECAP 加工による耐食性の変化

図 4 に純マグネシウムを ECAP に供した ECAP 材と ECAP 材に熱処理を行った ECAP-HT 材の組織写真を示す。ECAP 材において、1 パスの ECAP により結晶粒径が微細化していることがわかる。しかしながら、2 パス材は 0 パス材よりは微細な結晶粒を有していたが、1 パス材よりは粗大な結晶粒径を有した。ECAP-HT 材は、ZK60 合金の時とは異なり、粒成長が見られ、1 パス、2 パス材も ECAP 前の 0 パス材とほぼ同等の結晶粒径となった。

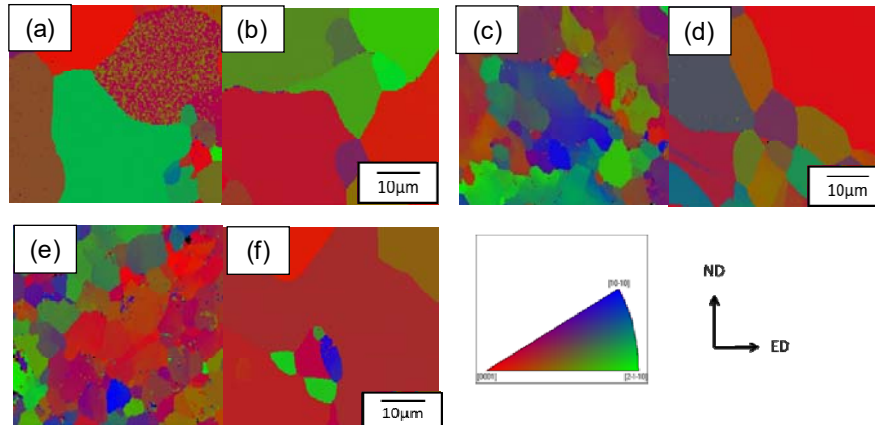


図 4.純マグネシウム ECAP 材の組織写真 (a) 0 パス材, (b)0 パス材熱処理後, (c) 1 パス材 (d)1 パス材熱処理後、(e) 2 パス材 (f)2 パス材熱処理後

図 5 は、塩水浸漬試験から算出された各試験片の腐食速度をまとめたものである。ECAP 材においては、0 パス材の腐食速度が最も高く、1 パス材でその腐食速度は大きく低減した。しかしながら、2 パス材ではやや腐食速度の増加が見られた。ECAP-HT 材も ECAP パス回数に対して、ECAP 材と同じ傾向の腐食速度の変化を示したが、1 パス、2 パス材の腐食速度は ECAP 材よりも高かった。これは、ZK60 合金の時と異なり、材料中の転位の減少よりも結晶粒微細化

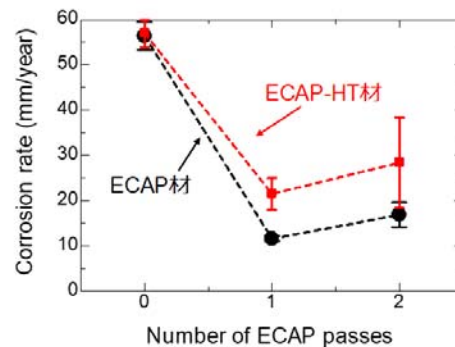


図 5. ECAP 加工に供した純マグネシウムの腐食速度と ECAP パス数の関係

が耐食性改善に有効であったことを示唆している。

過去の研究から、結晶粒が微細であるとマグネシウム母相と腐食生成物との密着性が改善し、耐食性が向上することが知られている。これを確かめるために、ECAP 材において、塩水中の浸漬時間を変えた交流インピーダンス測定を行った。そのナイキストプロットを図 6 に示す。図 6 より、全ての試験片で 0 時間浸漬時に最も半円の径が大きくなり、電荷移動抵抗が高いことがわかる。浸漬時間が 5 時間、10 時間と伸びると電荷移動抵抗は減少する傾向、すなわち、腐食に関する電気化学反応が起こりやすくなっていた。また、1 パス、2 パス材は 0 パス材よりも半円の径が大きくなっており、ECAP 加工により腐食速度が低減した結果と対応している。図 5 において最も耐食性の高かった 1 パス材は、5,10 時間経過後も比較的大きな半円を示しており、塩水浸漬により被膜が破壊されにくくなっていることが示唆される。その一方で 2 パス材は、浸漬直後(0 時間浸漬)は、1 パス材と同等程度の電荷移動抵抗を示すものの、5,10 時間浸漬すると電荷移動抵抗は、0 パス材と同等に落ちてしまう。これは、図 4 に示した温間 ECAP 加工による粒成長によるものと考えられる。

以上のように純マグネシウムにおいては、ECAP 加工中の粒成長が最も耐食性に影響する組織因子であり、熱処理による転位密度の減少の効果は期待できないことがわかった。

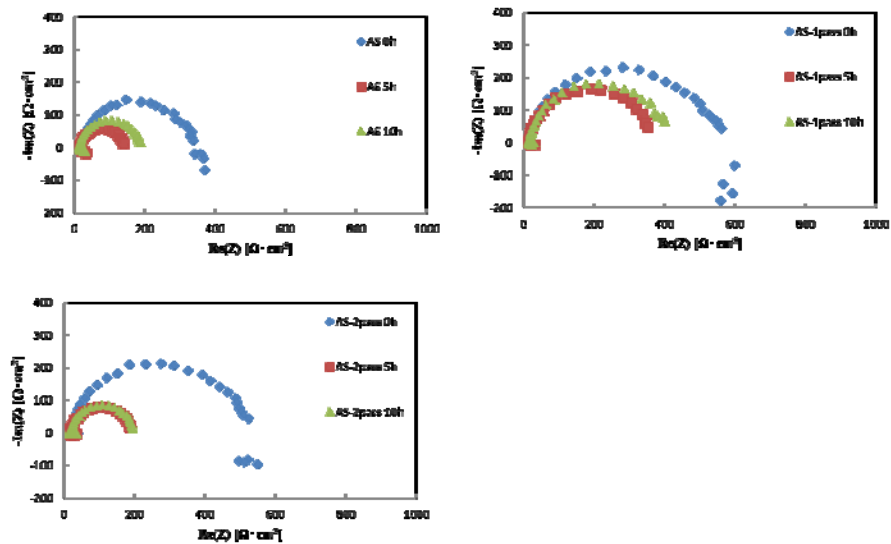


図 6. 純マグネシウム ECAP 材のナイキスト線図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- [1] M. L. Maulidi, H. Miyamoto, M. Yuasa, “Grain Refinement of Pure Magnesium Using Nonlinear Twist Extrusion”, Mater. Sci. Forum, 939 (2018) 54-62.(査読有)

〔学会発表〕(計 5 件)

- [1] M. M. SARR, 湯浅元仁、宮本博之、“Effect of Thermo-mechanical Processing on Grain Size, Texture and Mechanical Properties of Pure magnesium” 日本金属学会 2019 年春期講演大会、東京、2019 年 3 月
- [2] 馬島正成、湯浅元仁、宮本博之、“ECAP 加工後の熱処理が ZK60 マグネシウム合金の耐食性に及ぼす影響”日本塑性加工学会 平成 30 年度関西支部 若手技術交流会、京都、2018 年 11 月
- [3] 馬島正成、伊藤慎平、正井伶人、湯浅元仁、宮本博之、“ECAP 加工により組織制御されたマグネシウム合金 ZK60 の耐食性”、日本金属学会 2018 年秋期講演大会、仙台、2018 年 9 月
- [4] 湯浅元仁、古川諒、M. Rifai, 宮本博之、“ECAP 加工に供したマグネシウム合金の耐食性”、同志社大学リエゾンフェア・ハリス理化学研究所発表会、京都、2017 年 11 月
- [5] 古川諒、宮本博之、湯浅元仁、“ECAP 法により微細化されたマグネシウム合金 ZK60 の腐食特性の評価”、第 3 回材料 WEEK 若手学生研究発表会、京都、2017 年 10 月

〔図書〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：宮本 博之

ローマ字氏名：MIYAMOTO Hiroyuki

研究協力者氏名：古川 諒

ローマ字氏名：FURUKAWA Ryo

研究協力者氏名：馬島 正成

ローマ字氏名：MAJIMA Masasige

研究協力者氏名：ムハンマド・ルトフィ・マウリディ

ローマ字氏名：Muhammad Lutfi MAULIDI

研究協力者氏名：ムハマドゥ・ムスタファ・ザール

ローマ字氏名：Mouhamadou Moustapha SARR

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。